

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.202.060

(21) N° d'enregistrement national

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.35563

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 4 octobre 1973, à 16 h 8 mn.
- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 18 du 3-5-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 07 b 29/06;
C 07 c 31/28, 69/00, 149/00//B 01 j 11/20.
- (71) Déposant : Société dite : STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE M.B.H., résidant en
République Fédérale d'Allemagne.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Harlé et Léchopiez.
- (54) Procédé pour la synthèse électrochimique de composés organométalliques.
- (72) Invention de : Wilhelm Eisenbach, Herbert Lehmkuhl et Günther Wilke.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Autriche le 5 octobre 1972,
n. A 8.547/72 au nom de la demanderesse.*

L'invention concerne un nouveau procédé pour la réaction électrochimique de métaux avec des composés organiques à atomes d'hydrogène acides, dans lesquels le (ou les) atome H acide est lié au reste organique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ou de soufre. De tels composés à H acide sont notamment des
 5 constituants aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques renfermant des groupes hydroxyles et/ou de groupes céto énoles ou des groupes fonctionnels correspondants. Les groupes CO des groupes esters d'acides carboxyliques renfermant des atomes d'H acides
 10 en position α , par exemple des diesters maloniques, tombent également sous la définition des groupes céto énoles. L'invention a trait en particulier au remplacement par un métal mono- ou polyvalent de l'atome d'H acide dans les composés cités appartenant par exemple au type des composés alcools, phénols, énoles, 2,4-dicétones,
 15 esters d'acides 2,4-cétocarboxyliques et cétoimino, aliphatiques, aromatiques et/ou cycloaliphatiques ou des composés soufrés correspondants tels que mercaptans et thiophénols. Les composés à H acide mis en oeuvre conformément à l'invention possèdent généralement une valeur pK allant environ jusqu'à 20. Le procédé selon l'invention
 20 s'applique avantageusement à la réaction de composés à H acide et de métaux, qui ne s'effectue pas ou non sans difficultés sans l'intervention d'adjuvants réactionnels.

Ce n'est que pour la synthèse d'alcoolates de métaux très électropositifs que convient la réaction directe du métal et
 25 de l'alcool. C'est le cas des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, du magnésium ainsi que de l'aluminium. La synthèse directe des alcoolates métalliques est par conséquent limitée à des métaux présentant un potentiel normal plus négatif que -1,66 volt environ. Les métaux avec un potentiel normal plus positif (donc avec un po-
 30 tentiel normal plus faiblement négatif mais nettement positif) ne réagissent plus du tout avec les alcools; à ceux-ci appartiennent par exemple les métaux suivants (potentiel normal en volts par rapport à une électrode d'hydrogène normale) :

Mn (-1,18)	Co (-0,27)	Ag (+ 0,80)
35 Zn (-0,76)	Ni (-0,23)	Pt (+ 1,2)
Cr (-0,71)	Pb (-0,13)	Au (+1,5)
Fe (-0,44)	Cu (+0,34)	
Cd (-0,40)	Hg (+0,79)	

Les alcoolates de ces métaux peuvent être essentielle-
 40 ment obtenus :

a) par réaction d'hydrures ou d'amidures métalliques ou de métaux alcoylés avec des alcools (cela vaut notamment pour les zinc- et cadmium-alcoyle) ou

5 b) par réaction de chlorures métalliques anhydres avec des alcoolates de métaux alcalins ou avec des alcools avec neutralisation du chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) formé avec de l'ammoniac, par exemple les alcoolates de Ti (IV), Zr (IV), Ge (IV), Sn (IV), Pb (II) (à partir de l'iodure), Cr (III), Sb (V) et Sb (III), Mn (II), U (IV), U (V), U (VI), Fe (III).

10 L'inconvénient du procédé selon a) est que l'on part de matières premières relativement coûteuses (par exemple de zinc- ou de cadmium-alcoyle) et que le procédé n'est pas applicable à un grand nombre de métaux, soit que les hydrures ne sont pas stables (Zn, Cd, Hg, Pb et la plupart des métaux de transition), soit
15 que les alcoyles ne sont pas solvolysés par l'alcool (Hg, Sn, Pb, Sb), soit que les alcoyles sont très instables (bon nombre des métaux de transition). L'inconvénient du procédé selon b) est que l'on recueille l'halogénure alcalin pratiquement sans valeur ou le chlorure d'ammonium comme sous-produit et que l'on obtient ainsi
20 des alcoolates basiques. Etant donné que la tendance à la formation de complexes chélatés de métaux est très grande, la synthèse de composés métalliques avec des alcools, des phénols ou des énols chélatants s'effectue plus facilement qu'avec ceux comportant des composés OH simples, mais pas avec des vitesses suffisantes dans le cas
25 des métaux énumérés précédemment.

Dans le cas présent, on peut souvent aussi partir d'hydroxydes métalliques fraîchement préparés, par exemple pour la synthèse d'acétylacétonates de nickel ou de cobalt. Il se forme cependant de l'eau comme produit secondaire dont la séparation, sans hydrolyse partielle des produits, n'est souvent pas très simple.
30

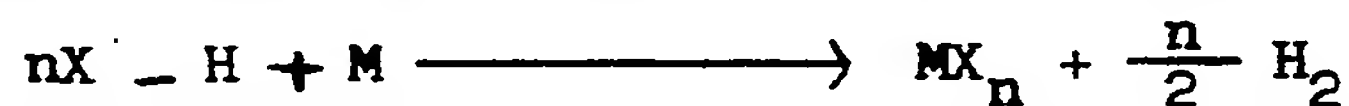
L'invention a pour objet de rendre accessibles à la réaction directe avec des métaux les composés oxygénés et/ou soufrés organiques à H acide précités, surtout lorsqu'une telle réaction n'a pas été ou n'a été qu'insuffisamment justiciable jusqu'ici de la synthèse directe. L'invention résoud ce problème par l'adoption de conditions réactionnelles électrochimiques.
35

L'objet de la présente invention est par conséquent un procédé pour la réaction de composés organiques à H acides, dont les atomes d'H acides sont liés au reste organique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène et/ou de soufre, avec des métaux avec
40

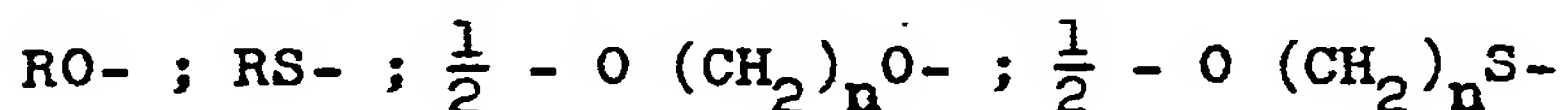
lesquels ils ne réagissent pas ou seulement incomplètement dans des conditions de courant nul, procédé caractérisé en ce que les composés à H acides ou leurs solutions dans des solvants polaires sont rendus conducteurs par addition de sels solubles contenant des ions
 5 chlorure, bromure et/ou iodure et sont électrolysés à des températures jusqu'à 150°C, en utilisant, comme anode, le métal dont on désire préparer le composé.

Les composés à H acides du type mentionné sont, pour des raisons de simplification, désignés par la suite par "alcools O
 10 et/ou -S", la notion d' "alcool" devant être entendue dans son sens le plus large et devant englober en particulier des groupes hydroxyle aliphatiques et aromatiques primaires, secondaires et tertiaires, des groupes céto énolisables ou leurs analogues - S. Les produits de réaction obtenus selon le procédé de l'invention sont, selon
 15 ce sens le plus large, des "alcoolates -O et/ou -S".

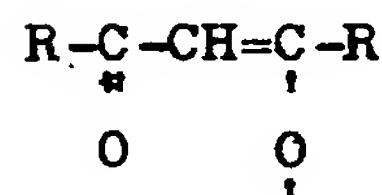
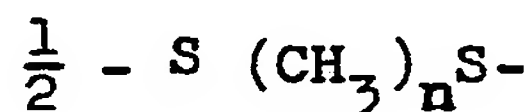
La réaction globale électrochimique de l'invention peut être par exemple représentée par l'équation réactionnelle suivante :



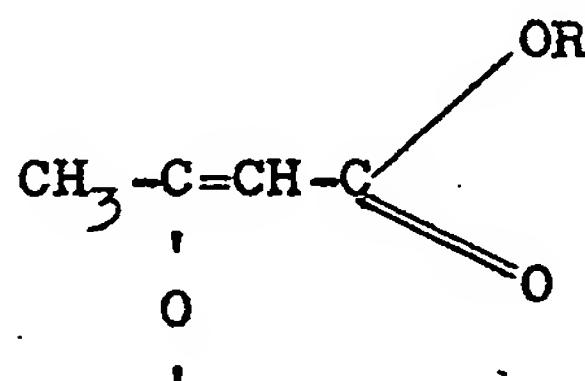
20 n étant un nombre entier compris entre 1 et la valence maximale du métal M. Des exemples pour X sont (R = restes alcoyle primaires, secondaires ou tertiaires, restes aryle et/ou cycloalcoyle pouvant également être substitués)



25



30

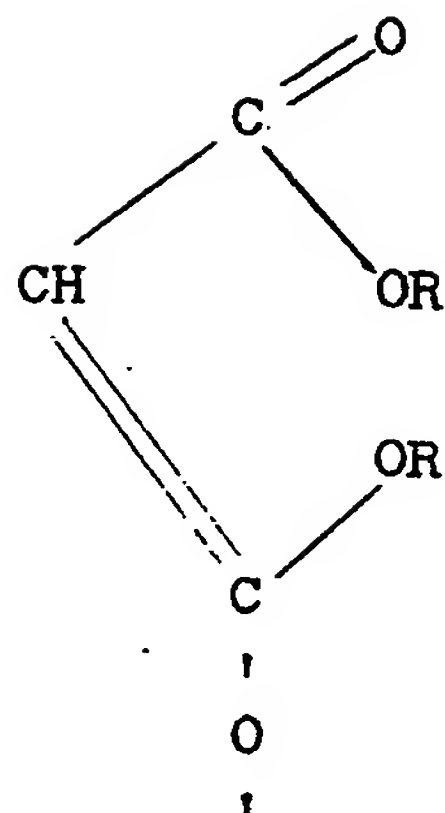




5



10



n = nombre entier, par exemple de 1 à 10 ;

R' = reste organique divalent.

15 B. Szilard a déjà décrit en 1906 dans "Zeitschrift für Elektrochemie" 12, page 393, des essais pour la préparation électrochimique de quelques alcoolates métalliques par électrolyse d'une solution d'alcoolate de sodium dans du méthanol ou de l'éthanol avec des anodes constituées par le métal en question.

20 A des densités de courant faibles et avec une durée d'électrolyse relativement courte, on a pu déceler de l'éthylate de magnésium avec des anodes de magnésium et, avec des anodes en plomb et en cuivre, les alcoolates correspondants en tant que sous-produits ou produits secondaires. Selon les indications de l'auteur, les anodes d'étain, d'antimoine et de tellure réagissent de la même manière, celles en zinc et en aluminium réagissent beaucoup moins
25 et les anodes en fer et en chrome ne réagissent presque pas du tout. Il désigne les métaux nobles comme non solubilisables. Aucune indication n'est fournie sur les rendements en alcoolates. A densité de courant croissante, avec un temps d'électrolyse relativement plus long et également à densité de courant faible, il se forme des esters alcoylcarboniques des métaux qui résultent de la décomposition oxydative des alcoolates. Enfin, ces réactions ne se déroulent
30 qu'avec un très bon refroidissement. Cette méthode n'est par conséquent pas adaptée à la préparation d'alcoolates métalliques purs en général, surtout à l'échelle industrielle dans des conditions économiques.
35

La présente invention met à profit le fait qu'en présence des ions halogénure (Cl^- , Br^- et I^-) faciles à oxyder par voie électrochimique, les métaux revendiqués selon l'invention entrent facilement en solution à l'anode.

Dans le procédé de la présente invention, les composés à H acide, par exemple les alcools ou leurs solutions dans des solvants polaires appropriés sont rendus électrolytiquement conducteurs par addition de sels contenant des ions halogénures. Pour augmenter la conductivité, l'électrolyte peut contenir, outre les halogénures, des sels bons conducteurs avec des anions difficilement oxydables. Comme solvants polaires conviennent, à côté et conjointement avec les composés à H acide, en particulier des éthers mono- di- ou polybasiques aliphatiques et cycliques, la pyridine, le diméthylformamide, le diméthyl sulfoxyde, l'acétonitrile ou le carbonate de propylène. Si les produits de réaction sont stables à l'hydrolyse dans les conditions de la réaction, on peut également utiliser l'eau ainsi que des mélanges d'eau avec des alcools ayant un nombre de C de 1 à 3 ou des mélanges d'eau avec du tétrahydrofuranne (THF), du diméthoxyéthane ou di-diglyme.

Comme sels conducteurs contenant un halogénure, on peut mettre en oeuvre avec un succès particulier les chlorures, bromures et iodures des métaux alcalins, de l'ammonium ainsi que de l'ammonium alcoylé. Des additifs pour l'accroissement de la conductivité dans les solvants aprotiques comme les éthers, la pyridine, le diméthylformamide, etc.... sont les perchlorates des métaux alcalins ou du tétraalcoylammonium ainsi que les tétrafluoro ou tétraphénylborates et hexafluorophosphates correspondants.

Comme matériau d'électrode pour les anodes on utilise les métaux dont on désire préparer les composés. Tous les métaux inertes vis-à-vis de l'électrolyte ainsi que les électrodes au charbon sont utilisables comme cathodes. Le potentiel normal des métaux utilisables comme cathodes devra être plus positif que - 1,66 volt, sans quoi le métal de l'électrode peut être entraîné en solution par l'alcool au cours d'une réaction chimique.

Le procédé peut également - pour tenir compte de la stabilité des alcoolates O- et/ou S- appropriés - être mis en oeuvre à des températures au-dessous de 0°C. Convient par exemple le domaine de températures jusqu'à - 50°C avec possibilité toutefois de travailler au-dessous. Dans de nombreux cas, le domaine de températures peut avantageusement se situer entre - 20 et + 150°C, de préférence entre 0 et + 100°C par exemple pour la préparation de composés métalliques d'alcools aliphatiques, de composés OH aromatiques, d'énolates, des sels d'énols et de 2,4-dicétones ou de composés 2-céto-4-imino ou de sels métalliques des mercaptans.

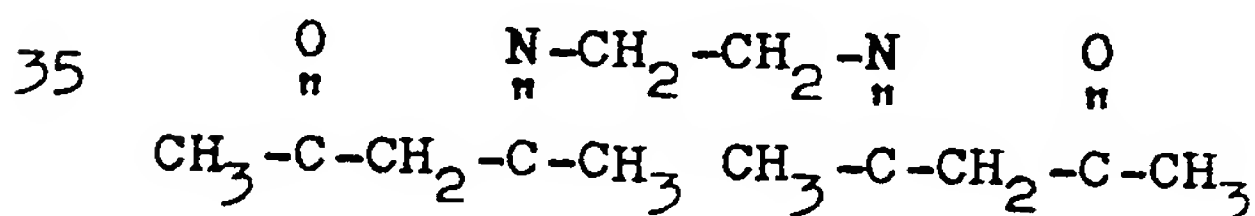
Comme métaux anodiques conviennent pratiquement tous les métaux qui, dans des conditions de courant nul, ne réagissent pas ou pas de façon satisfaisante avec l'alcool O- ou S-respectif. Sont notamment concernés les métaux présentant un potentiel normal plus positif que -1,66 volt, notamment les métaux de transition des groupes IB, IIB, IVB jusqu'à VII B et VIII ainsi que l'étain, le plomb, l'antimoine et le bismuth.

Les métaux peuvent être mono- ou polyvalents. Si, conformément à l'invention, on met en oeuvre des métaux plurivalents, il se forme alors, en règle générale, des alcoolates O- ou S- qui, suivant leur valence, peuvent être plusieurs fois liés à des restes organiques par l'intermédiaire d'oxygène ou de soufre. Les valences individuelles du métal plurivalent peuvent être ainsi occupées par des restes organiques identiques ou différents. On obtient des composés organométalliques mixtes en mettant en oeuvre dans le procédé un mélange de différents alcools O- ou S-.

Les alcools O- et/ou S- également peuvent être mono- et/ou polyfonctionnels. Des alcools dans un sens plus restreint sont par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, les butanols secondaire et tertiaire, l'alcool amylique, l'octanol, le 2-éthylhexanol, etc....., et des polyalcools sont notamment des glycols, par exemple l'éthylèneglycol, le propane-1,3-diol, le butane-1,4-diol, le pentane-1,5-diol, la glycérine, etc... et des composés aromatiques avec un ou plusieurs groupes hydroxyle.

Des énoates peuvent être par exemple préparés à partir des 2,4-dicétones suivantes ou à partir des composés 2-céto-4-imino analogues :

pentane-2,4-dione (acétylacétone)
 acétylacétates d'alcoyle
 malonates d'alcoyle
 1,1-diméthyl-cyclohexane-3,5-dione (dimédone) ou éthylènediamino-bis-2-pentane-4-one ou



qui peut être facilement obtenue par condensation d'acétylacétone avec de l'éthylènediamine.

Des exemples de composés soufrés sont les éthylpropylbutyl, amymercaptans, le dithioéthylèneglycol, le monothioéthylèneglycol, le thiophénol, etc... Des exemples de phénols sont le phénol, le crésol, le pyrocatechol, la résorcine, l'hydroquinone,
5 etc....

Les composés à H^{de} acide mis en oeuvre selon l'invention ont habituellement une valeur/pK allant jusqu'à 20 environ. La plupart de ces composés se situe dans le domaine d'environ 5 à 20. Des composés particulièrement appropriés peuvent posséder des valeurs de
10 pK se situant dans le domaine d'environ 10 à 20.

Les alcoolates, acétylacétonates et énoates métalliques présentent un grand intérêt technique comme catalyseurs ou composants de systèmes de catalyseurs, comme additifs ou adjuvants dans des processus techniques. C'est ainsi qu'ils sont appréciés
15 comme catalyseurs lors de la dimérisation de l'acrylonitrile, d'oléfines, de 1,3-butadiène et d'éthylène, lors de l'oligomérisation du butadiène, lors de la polymérisation, par exemple de siloxanes lors de la cyclomérisation de l'acétylène, lors de la co-oligomérisation, par exemple de diènes et d'éthylène. De la même manière, ils
20 catalysent l'époxydation ou l'hydrogénation des oléfines. Les acétylacétonates sont utilisés comme additifs au cours de la synthèse du caoutchouc mousse à base de polyuréthane ou de la synthèse du téréphtalate de polyéthylène. Les produits préparés selon le présent procédé sont des adjuvants pour l'imprégnation des textiles,
25 possèdent une activité insecticide, sont utilisés comme colorants et siccatifs, sont des additifs pour bains galvaniques, des agents de dérouillage, des réducteurs en chimie organique préparative ou des matières premières pour des verres à base d'oxydes à plusieurs constituants. Ils conviennent également comme additifs pour essences
30 et huiles. Ils catalysent la combustion des huiles légères et lourdes et agissent comme agents anti-calamine. Comme accélérateurs de combustion, ils sont incorporés aux carburants pour fusées et réacteurs.

L'invention sera illustrée, sans être limitée, par les
35 exemples suivants :

EXEMPLE 1

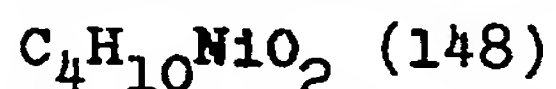
Description de la cellule I

Dans une cellule d'électrolyse munie de deux électrodes métalliques verticales distantes d'environ 20 mm et possédant chacune
40 une surface d'électrode efficace d'environ 0,2 dm², on a effectué

les électrolyses sans diaphragme. Entre les électrodes passe encore l'arbre d'un agitateur en un matériau isolant dont les pales tournent au-dessous des électrodes et assurent ainsi un bon brassage.

Dans une cellule d'électrolyse du type I, on procède à l'électrolyse à 25°C entre deux électrodes de nickel à 500 mA (2,5 A/dm²) et à 10 volts d'une solution de 4,4g de perchlorate de lithium et de 0,25g de LiCl dans 130 ml d'éthanol absolu. Au bout de 3,5 heures, il se dégage, conformément à la quantité de courant de 1,75 A/h, 760 ml normaux (34 millimoles) d'hydrogène, ce qui correspond à 100% de la théorie. On interrompt l'essai après 22 heures. La quantité de courant de 10,45 ampères/h consommée correspond à une dissolution de l'anode de nickel de 11,75 g, ce qui représente 100% de la théorie. Le produit de réaction forme une suspension dans l'électrolyte ; on décante donc la solution, fait bouillir le résidu dans 250 ml d'éthanol et lave une nouvelle fois après filtration avec deux fois 50 ml d'éthanol.

Rendement : 26,7g représentant 90% de la théorie d'éthylate de nickel



20 Ni calculé : 39,45 trouvé : 40,20
H calculé : 6,70 trouvé : 6,55

Le composé est insoluble dans l'éthanol.

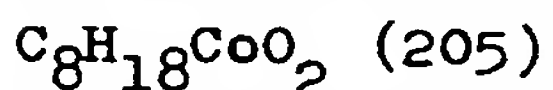
EXEMPLE 2

Une solution de 9g de LiClO₄ et de 0,75g de LiCl dans 150 ml de butanol a été électrolysée à 25°C entre deux électrodes en cobalt.

Intensité du courant : 0,5 ampère
Tension : 23 à 25 volts
Quantité de courant : 9,3 A. h
30 Conductivité : $2,1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Perte d'anode : 10,86g de Co, ce qui représente 100%.

La suspension du produit de réaction est filtrée et lavée avec 230 ml de butanol.

35 Après séchage on recueille 31,8g de butylate de cobalt, ce qui correspond à 90% de la théorie.



Co calculé : 28,7 trouvé : 29,8

Au cours de la réaction avec de l'acétylacétonate on obtient 80% de butanol par rapport à la théorie.

EXEMPLE 3

Dans un mélange de 60 ml d'eau et de 50 ml de méthanol avec 40 ml d'acétylacétone, on dissout 2g de NaCl. Cet électrolyte est électrolysé à 25°C entre deux électrodes en fer.

Intensité du courant : 0,25 à 0,5 ampère
 Tension : 8 volts
 Quantité du courant : 3,3 A.h
 10 Conductivité : $8,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
 Perte d'anode : 3,18 g correspondant à 93% de la théorie.

Le mélange réactionnel est filtré et le résidu est séché à 40°C/0,001 torr. Le produit présente les caractéristiques suivantes :

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{FeO}_4$ (254) ; Point de fusion : 174°C
 Fe calculé : 22,00 trouvé : 21,96
 C calculé : 47,25 trouvé : 47,20
 H calculé : 5,52 trouvé : 5,54

20 L'acétylacétonate de fer (II) qui cristallise en des aiguilles jaune-brun dans de l'éthanol absolu se transforme par chauffage dans de l'acétylacétone en présence d'oxygène en acétylacétonate de fer (III).

En faisant passer de fines bulles, après la fin de l'électrolyse, d'air ou d'oxygène, on peut isoler quantitativement l'acétylacétonate de fer (III).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$ (353) ; point de fusion : 182°C
 Fe calculé : 15,82 trouvé : 15,73
 C calculé : 50,95 trouvé : 50,86
 30 H calculé : 5,95 trouvé : 6,25

cristaux rouges.

EXEMPLE 4

Un mélange de 60 ml d'eau distillée, de 50 ml d'éthanol, et de 40 ml d'acétylacétone est rendu conducteur par addition de 2 g de KCl et électrolysé dans la cellule I entre 2 électrodes en cobalt.

Intensité du courant : 0,5 ampère
 Tension : 7 volts
 Quantité de courant : 5,8 A.h
 40 Conductivité : $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Perte d'anode : 6,54 g correspondant à 100%.

Le produit de réaction rosé insoluble dans l'électrolyte est séparé par filtration, lavé avec $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et séché à $40^\circ\text{C}/0,1$ torr. Quantité : 17,5g d'acétylacétonate de cobalt (II) correspondant à 63% de la théorie, cristaux bleu-violet.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CoO}_4$ (257)

Co calculé : 22,90 trouvé : 22,90

C calculé : 46,70 trouvé : 46,80

H calculé : 4,45 trouvé : 4,40

10 EXEMPLE 5

Une solution de 12,9g de LiClO_4 , de 2,5g de LiBr ainsi que de 75,4 g d'acétylacétone dans 100 ml de diméthoxyéthane est électrolysée entre deux électrodes en nickel dans une cellule du type I.

15 Intensité du courant : 0,5 ampère
Tension : 15 volts
Quantité de courant : 5,65 A.h
Perte anodique : 6,3g correspondant à 100%

Le précipité est séparé par filtration, lavé avec du diméthoxyéthane et séché à $40^\circ\text{C}/0,1$ torr.

20 Rendement : 10g ce qui correspond à 36% de la théorie.

On préfère un lavage du produit brut sur verre fritté avec de l'eau jusqu'à ce qu'on puisse plus déceler d'ion Br^- dans les eaux de lavage résiduelles. Le rendement en acétylacétonate de nickel (II) vert s'élève alors à 87%.

EXEMPLE 6

Une solution de 13,6g de LiCl dans 1457 ml d'éthanol absolu est électrolysée à 20°C entre deux électrodes en fer.

30 Intensité du courant : 5,0 ampères
Densité de courant : 5 A/dm^2
Tension : 9,5 volts
Quantité de courant : 53 A.h
Conductivité : $6.10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
35 Perte anodique : 55,2g ce qui correspond à 100% de la théorie.

Le mélange réactionnel est filtré et le résidu très finement dispersé, sensible à l'air, est séché à $60^\circ\text{C}/0,001$ torr.

Quantité : 136,5g d'éthylate de fer (II) représentant 95% de la théorie.

$C_4H_{10}FeO_2$ (146)

Fe calculé : 38,30

trouvé : 39,0%.

5 EXEMPLE 7

Une solution de 6,7 g d'éthylènediaminobisacétylacétone et de 0,11g de LiCl dans 90 ml d'acétonitrile est électrolysée à 20°C entre une anode en nickel et une cathode en Pt.

Intensité du courant : 0,26 - 0,13 ampère

10 Tension : 62,5 volts

Quantité du courant : 1,37 A.h

Conductivité $5,4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Perte anodique : 1,20g de Ni ce qui correspond à 81% de la théorie.

15 La solution est concentrée sous vide et le résidu est additionné de 50 ml d'eau distillée, agité, filtré et débarrassé par lavage des ions Cl^- . Le résidu encore humide est additionné de toluène, séché sur Na_2SO_4 et filtré. Après concentration de la solution jusqu'à 1/4 du volume, des aiguilles rouges cristallisent à 20 0°C dans la solution rouge foncé. Quantité : 4,5g de bis- $\left[\text{éthylènediaminobis-acétylacétonate} \right]$ de nickel (II) correspondant à 62,4% de la théorie.

$C_{12}H_{18}NiO_2N_2$ (281). Point de fusion : 198°C

Ni calculé : 21,00

trouvé : 21,10

25 Spectre de masse e/m : 280, 169

EXEMPLE 8

La même solution d'électrolyte que celle décrite dans l'exemple 7 est électrolysée à 40°C entre une anode en cobalt et une anode en charbon.

30 Intensité du courant : 0,4 ampère

Tension: 62,5 volts

Quantité de courant : 1,55 A.h

Conductivité : $8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Perte anodique : 1,35g de qui correspond à 80% de la théorie.

35

L'électrolyte est concentré sous vide et le résidu sec est repris dans 75 ml de toluène ; on sépare par filtration la partie insoluble et évapore la solution jusqu'au quart du volume initial.

40 Au cours du refroidissement jusqu'à environ 0°C, il précipite des prismes orangés ; quantité : 4,3g de bis- $\left[\text{éthylène/diamino-bis-} \right]$

2202060

acétylacétonate_7 de cobalt (II) correspondant à 66,5% de la théorie.

$C_{12}H_{18}CoO_2N_2$ (281) Point de fusion : 182°C

Co calculé : 20,90 trouvé : 20,90

Spectre de masse e/m : 281, 238 - 281 - CH_3CO , 170, 157, 143, 125,
5 113,112.

Description du type de cellule II :

La cellule à diaphragme nécessaire à quelques essais consiste essentiellement en deux récipients à brides couchés (diamètre intérieur de 80 mm, capacité d'environ 500 ml) munis de rodages pour
10 recevoir l'arbre d'agitation et les gaines thermométriques, entre lesquels est montée une fixation pour le diaphragme et les électrodes.

Ce dispositif de fixation consiste en deux bagues en polypropylène (diamètre extérieur 130 mm, diamètre intérieur 75 mm et épaisseur 15 mm) sur une face desquelles sont vissées les électrodes. Elles sont pourvues sur l'autre face d'un évidement pour recevoir le diaphragme. Lors de l'assemblage de l'appareil, le diaphragme est tendu de façon étanche entre les deux bagues et fixé à une distance de 6 mm de l'électrode. L'étanchéité vers l'extérieur est assurée
20 par un cordon en "Viton-A".

Les électrodes sensiblement rectangulaires (40 x 90 mm) - les côtés courts sont arrondis selon un rayon de 90 mm - sont disposées verticalement dans la cellule assemblée. Il se forme ainsi à côté de l'électrode un espace libre de sorte que l'électrolyte, qui est
25 brassé au moyen d'un agitateur à pales dans le compartiment électrolytique se trouvant derrière, peut s'écouler entre l'électrode et le diaphragme.

EXEMPLE 9

Une solution composée de 0,95g de perchlorate de lithium et
30 de 0,045g de chlorure de lithium dans un mélange de 39,4 g de THF et de 43,3g d'acétylacétone est électrolysée à 22°C entre deux électrodes de manganèse.

Intensité du courant :	300 tombant jusqu'à 45 mA
Tension :	60 volts
35 Quantité de courant :	4,9 A.h
Conductivité :	$1,1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Perte anodique :	5,88g de Mn, ce qui représente 117% de la théorie, par rapport à une dissolution de l'anode Mn sous forme de Mn (II).

La suspension d'une matière solide jaune clair est filtrée à travers un verre fritté D4 et le précipité est lavé quatre fois avec chaque fois 20 ml de THF.

Quantité : 23,2g d'acétylacétonate de manganèse (II) correspondant à 86% de la théorie.

$C_{10}H_{14}MnO_4$ (253,0)

Mn calculé : 21,80

trouvé : 21,10

EXEMPLE 10

Une solution de 79,2g (0,84 mole) de phénol, de 5,3g de perchlorate de lithium et de 0,6g de chlorure de lithium dans 100 ml de THF est électrolysée à 20°C entre deux électrodes en cobalt.

Intensité du courant :

0,5 ampère

Tension :

32 à 36 volts

Quantité de courant :

9,64 A.h

Conductivité :

$1,1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Perte anodique :

11,14g de Co, ce qui représente 105% de la théorie, rapportés au passage du Co métallique au Co (II).

La suspension du produit de réaction est filtrée sur un verre fritté D2, le précipité est lavé trois fois avec chaque fois 15 ml de THF et séché.

Quantité : 38,6 g de phénolate de cobalt (II) correspondant à 83,5% de la théorie.

$C_{12}H_{10}CoO_2$ (245)

Co calculé : 24,10

trouvé : 24,60

EXEMPLE 11

On opère comme dans l'exemple 5 en utilisant toutefois à la place d'électrodes en nickel des électrodes en cobalt et en électrolysant à 50°C.

Intensité du courant :

0,5 ampère

Tension :

10 volts

Quantité de courant :

5,8 A.h

Perte anodique :

6,55g représentant 100% de la théorie.

Quantité :

19g d'acétylacétonate de cobalt (II) correspondant à 67% de la théorie.

$C_{10}H_{14}CoO_4$ (257)

Co calculé : 22,90

trouvé : 22,90

EXEMPLE 12

On opère comme dans l'exemple 11, électrolyse dans du diglyme
 $(CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)$ à 80-100°C et fait passer dans l'électrolyte,
 après l'électrolyse, un mélange d'air et d'oxygène. On obtient de
 5 l'acétylacétonate de cobalt (III) vert avec un rendement de 89% par
 rapport à la théorie.

$C_{15}H_{21}CoO_6$ (356)

Co calculé : 16,55 ; trouvé : 16,85.

EXEMPLE 13

10 On opère comme dans l'exemple 5 en utilisant toutefois du
 carbonate de propylène comme solvant (température d'électrolyse
 40°C).

Rendement en acétylacétonate de nickel (II) : 80% de la théorie.

EXEMPLE 14

15 On opère comme dans l'exemple 5 en utilisant toutefois comme
 solvants de la pyridine, du diméthylsulfoxyde, du diméthylformamide,
 de l'acétonitrile. Rendement en acétylacétonate de nickel (II) :
 68% de la théorie ; 45% de la théorie ; 89% de la théorie et 75%
 de la théorie respectivement.

20 EXEMPLE 15

Une solution de 2,55g de LiCl ou de 8g de LiI dans un mélange
 de 100 ml d'éthanol absolu et de 100 ml de malonate de diéthyle est
 électrolysée à 20°C entre deux électrodes en nickel.

Intensité du courant : 0,22 ampère

25 Tension : 7,0 volts

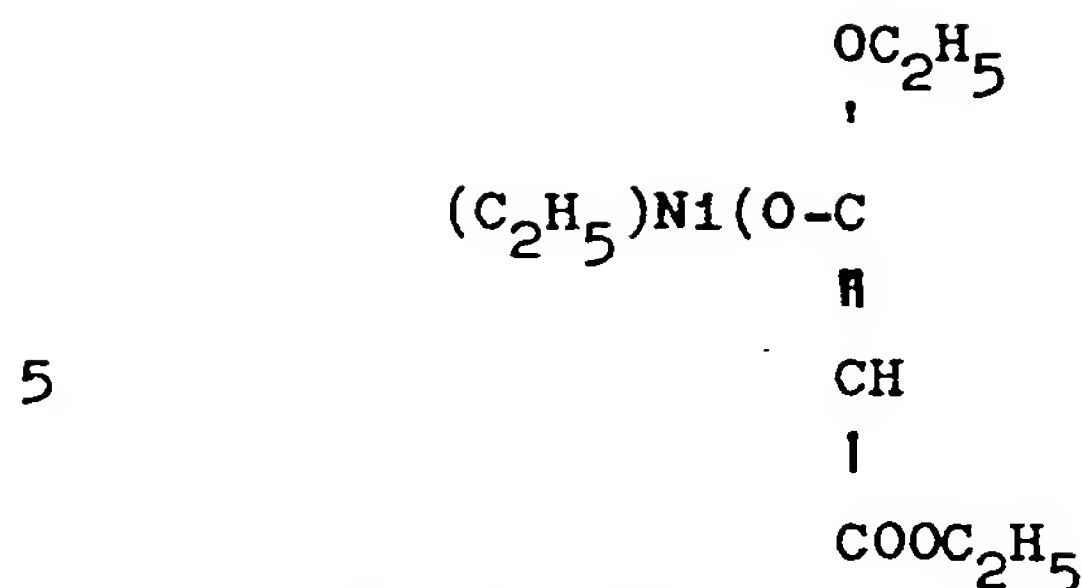
Quantité de courant : 9,4 A.h

Conductivité : $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} (\text{LiCl})$

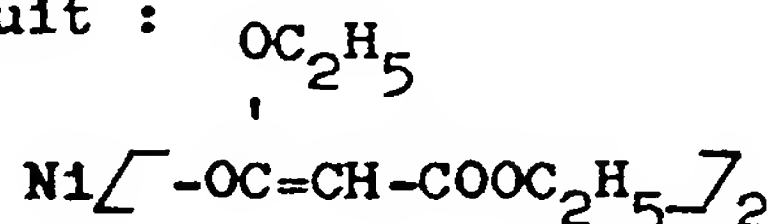
Perte anodique : 10,0g correspondant à 98% de la
 théorie par rapport à la quantité
 30 de courant.

Pendant l'électrolyse, il s'était dégagé à la cathode 2,3 l
 normaux d'hydrogène, ce qui correspond à 59% de la quantité calcu-
 lée.

Après filtration on recueille 31 g de



En chauffant ce produit pendant une durée prolongée dans de l'ester malonique en excès et en séparant ensuite par distillation l'éthanol formé et l'ester malonique en excès, on obtient le produit :



sous forme d'une matière solide vert clair.

$\text{CH}_1\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_1$ (377,04)

calculé : N 15,6 ; trouvé : 16,0.

Par chauffage avec de l'acétylacétone, il se forme de l'acétylacétonate de nickel et la quantité d'ester malonique correcte.

EXEMPLE 16

Dans une cellule du type II on électrolyse une solution de 13 g de bromure de tétrabutylammonium dans 1800 ml de méthanol en utilisant une cathode en fer et une anode en antimoine.

Intensité du courant :	0,5 ampère
Tension :	12 à 17 volts
Quantité de courant	13,4 A.h
Perte anodique :	20 g d' antimoine, ce qui correspond à 99% de la théorie, rapportée à une transition du Sb (0) en Sb (III).

On obtient 31,5g de triméthoxyantimoine sous forme de substance cristalline, ce qui correspond à 88% de la théorie, point de fusion 123-124°C.

EXEMPLE 17

Dans une cellule du type II, on électrolyse une solution de 20g de bromure de tétrabutylammonium dans 1800 ml de THF à 30°C entre deux électrodes en cuivre après addition de 200 g d'acétylacétate d'éthyle. Après passage de 10,9 A/h, on obtient une dissolution de l'anode de cuivre de 85% de la théorie, et, à partir de l'anolyte, on peut isoler de l'acétylacétate d'éthyle-cuivre (II)

sous forme de cristaux verts après recristallisation dans du benzène. Point de fusion 192°C.

EXEMPLE 18

On dissout 62,3g (1 mole) d'éthylmercaptopan dans 165g d'électrolyte (THF) contenant 0,2 mole/l de LiCl et 1 mole/l de LiClO₄ et on électrolyse entre deux électrodes en Co dans une cellule correspondant au type I décrit.

Température : 24°C
 Intensité du courant : 300 mA
 10 Tension : 15 volts
 Quantité de courant : 6,4 A.h = 240 mF
 Conductivité spécifique : $2,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 Perte d'électrode : 6,13 g = 104 mg d'At.

Deux produits s'étaient formés au cours de l'électrolyse :

15 1. une matière solide vert foncé qui a pu être séparée par filtration - produit I - et

2. un composé soluble dans l'électrolyte qui a pu être isolé sous forme d'une matière solide violet sale - produit II.

Produit I : 14 g (58 millimoles)

20 C₆H₁₅S₃Co (242,3) Co calculé : 24,32%, trouvé : 24%

Produit II : 7,5g (41,4 millimoles)

C₄H₁₀S₂Co (181,2) Co calculé : 32,53%, trouvé : 30,6%.

Rendement global rapporté au Co dissous = 95%.

EXEMPLE 19

25 Un mélange de 160 ml de THF, de 77g (1 mole) de propanediol-1,3 de 1,3g de LiCl et de 17g de LiClO₄ est électrolysé entre deux électrodes au cobalt dans une cellule d'électrolyse comme dans l'exemple 18.

Conductivité spécifique : $7,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 25°C.
 30 Intensité du courant : 500 mA
 Tension : 11,5 - 12 volts
 Quantité de courant : 8,35 A.h = 311,6 mF.
 Perte anodique : 9,18 g = 155,7 mg At., ce qui représente 100% de rendement électrique.
 35.

La suspension violet foncé brune est séparé du filtrat incolore. Après séchage, on obtient une poudre violet pâle.

Rendement : 19,9g représentant 96% par rapport à la perte anodique.

$C_3H_6O_2Co$ (133,04) Co calculé : 44,31, trouvé : 43,5.

EXEMPLE 20

On dissout 27,5 g (250 millimoles) de résorcine dans un électrolyte composé de 200 ml d'éthanol absolu et de 2,2g de LiCl. Ce mélange est électrolysé entre deux électrodes en Co dans la même cellule que celle de l'exemple 18.

Conductivité spécifique : $1,21 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 20°C
 Intensité du courant : 500 mA
 Tension : 36,5 - 38volts
 10 Quantité de courant : 4,8 A.h. = 178,6 mF
 Perte anodique : 5,15 g = 87,46 mg At.
 soit = 100% de rendement de courant anodique environ.

Un peu de cobalt s'était déposé sur la cathode de sorte que le rendement électrique effectif, à savoir rapporté au métal entré en solution, s'élevait à 81%.

A partir de la solution réactionnelle bleu foncé, on peut obtenir, après séparation de la résorcine en excès et du sel conducteur, un produit bleu foncé soluble dans l'éthanol ; quantité = 9,5 g correspondant à 80% par rapport au cobalt entré en solution.

$C_6H_4O_2Co$ (167,0) Co calculé : 35,28%, trouvé : 34,8%

EXEMPLE 21

La cellule à diaphragme décrite en tant que type II sert de cellule d'électrolyse. Les électrolytes consistent en :

Compartiment anodique : 600 ml d'éthanol
 5,1 g de LiCl
 75 ml (1 mole) d'éthylmercaptan
 Compartiment cathodique : 700 ml d'éthanol
 30 6 g de LiCl

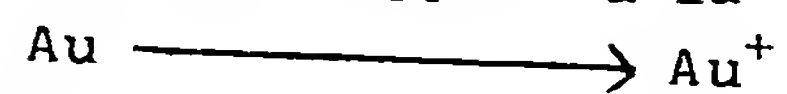
Une lame en or sert d'anode alors qu'une lame en platine est utilisée comme cathode. L'anode est encore munie d'un racloir qui sert à gratter le précipité éventuellement formé.

Conductivité spécifique : $3,65 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
 35 Intensité du courant : 155-200 mA
 Tension : 13,5-12 volts
 Quantité de courant : 1,0 A.h = 37,3 mF

2202060

Perte anodique :

7,2g = 36,55 mg At ce qui représente
98% par rapport à la transition



5 Le précipité blanc volumineux est séparé de l'électrolyte par
filtration, lavé avec de l'éthanol et séché. Rendement : 9,0 g =
95% par rapport à la perte d'Au. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SAu}$, Au calc: 76,32%, trouvé:
75,4% (258,09).

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la réaction de composés organiques à H acides dont les atomes d'H acides sont liés au reste organique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène et/ou d'un atome de soufre, avec des métaux avec lesquels ils ne réagissent pas ou seulement incomplètement dans des conditions de courant nul caractérisé en ce que les composés à H acides ou leurs solutions dans des solvants polaires sont rendus conducteurs par addition de sels solubles contenant des ions chlorure, bromure et/ou iodure et sont électrolysés à des températures allant jusqu'à 150°C avec utilisation, comme anode, du métal dont on désire préparer le composé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre des composés à H acides possédant une valeur^{de} pK allant jusqu'à environ 20, de préférence comprise entre environ 5 et 20.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre comme composés à H acides des mono- ou des polyalcools aliphatiques, aromatiques et/ou cycloaliphatiques, des mono- ou des polymercaptans, des énols, des phénols, des thiophénols, des 2,4-dicétones, des esters d'acides 2,4-cétocarboxyliques, des esters carboxyliques avec l'hydrogène acide en position α et/ou des composés cétoimino.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme anodes des métaux ayant un potentiel normal plus positif que -1,66 volt .

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on travaille à des températures entre - 50 et + 150°C, de préférence entre - 20 et + 150°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'on utilise comme sels conducteurs les chlorures, bromures et/ou iodures de Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄ et/ou d'un tétraorganoammonium ou leurs mélanges avec des perchlorates, des tétrafluoroborates, des tétraphénylborates et/ou des hexafluorophosphates alcalins ou d'ammonium ou d'autres sels bons conducteurs solubles avec un anion difficilement oxydable.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise comme solvants polaires des composés à H acides, des mélanges de ces composés avec de l'eau, des mélanges d'eau avec des composés organiques solubles dans l'eau tels que le tétrahydrofuranne, le di-méthoxyéthane ou l'éther diméthyl-

que du diéthylène glycol, des éthers mono-, di- ou polybasiques aliphatiques ou cycliques, de la pyridine ou des amines tertiaires, de l'acétonitrile, du diméthylsulfoxyde, du carbonate de propylène ou du diméthylformamide.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on opère avec des cathodes en des métaux ayant un potentiel normal plus positif que -1,66 volt ou avec des électrodes en charbon.

10 9. A titre de nouveaux produits, les composés organométalliques susceptibles d'être obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.